

No. 1.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34861

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E R			
B 2 9 C 55/02		7639-4F		
61/06		7639-4F		
B 3 2 B 27/00	H	8413-4F		
27/08		8413-4F		
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 20 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-118381

(22) 出願日 平成7年(1995)5月17日

(31) 優先権主張番号 特願平6-103803

(32) 優先日 平6(1994)5月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 山田 裕文

千葉県市原市光風台5-434

(72) 発明者 村田 義章

千葉県市原市辰巳台4-4

(72) 発明者 新居 宏介

千葉県千葉市若葉区都賀の台4-27-5

(72) 発明者 森田 毅

千葉県千葉市花見川区宮野木台1-25-204

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 シュリンクフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 スチレン-ブタジエンブロック共重合体を1～20重量%となる割合で用いて、スチレン及びメタクリル酸メチルとグラフト重合した樹脂を主成分とするシュリンクフィルム。

【効果】 透明性および剛性に優れる。また、更に低温収縮性、自然収縮性も良好なものとなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム質重合体（a-1）とスチレン系モノマー（a-2）と（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とを、前記ゴム質重合体（a-1）が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂

（A）を必須成分とする樹脂成分から構成されることを特徴とするシュリンクフィルム。

【請求項2】 ゴム質重合体（a-1）が、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体である請求項1記載のシュリンクフィルム。

【請求項3】 ゴム質重合体（a-1）が、そのスチレン含有率が30～55重量%である請求項2記載のシュリンクフィルム。

【請求項4】 樹脂（A）が、更にモノマー成分として炭素原子数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（a-4）を、原料単量体成分中1～30重量%となる範囲で用いてグラフト重合したものである請求項1、2または3記載のシュリンクフィルム。

【請求項5】 更に、ゴム質重合体（b-1）とスチレン系モノマー（b-2）とアクリル系モノマー（b-3）とを含んでなり、かつ、ゴム質重合体（b-1）が30～90重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（B）を、樹脂（A）に対して50重量%以下の割合で含有するものである請求項1、2、3または4記載のシュリンクフィルム。

【請求項6】 更に、可塑剤又は滑剤を含有する請求項1、2、3、4または5記載のシュリンクフィルム。

【請求項7】 内層が、ゴム質重合体（a-1）と、スチレン系モノマー（a-2）と、（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とをグラフト重合して得られる樹脂（A'）を主成分としており、その両表面の表面層として、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂を主成分とする樹脂層を有することを特徴とするシュリンクフィルム。

【請求項8】 ゴム質重合体（a-1）が、そのスチレン含有率が30～55重量%のスチレン-ブタジエン-ブロック共重合体である請求項7記載のシュリンクフィルム。

【請求項9】 樹脂（A'）が、更にモノマー成分として炭素原子数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（a-4）を原料単量体成分中1～30重量%の範囲で用いてグラフト重合したものである請求項7または8記載のシュリンクフィルム。

【請求項10】 内層の厚さが、8～250 $\mu$ mであって、かつ、表面層の厚さの合計が2～50 $\mu$ mである請求項7、8または9記載のシュリンクフィルム。

【請求項11】 内層が、ゴム質重合体（a-1）とスチレン系モノマー（a-2）と（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とを、前記ゴム質重合体（a-1）が1～

20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（A'）と、ゴム質重合体（b-1）とスチレン系モノマー（b-2）とアクリル系モノマー（b-3）とを含んでなり、かつ、ゴム質重合体（b-1）が30～90重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（B）を含有するものである請求項7、8、9または10記載のシュリンクフィルム。

【請求項12】 内層が、ゴム質重合体（a-1）と、スチレン系モノマー（a-2）と、（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とを、前記ブロック共重合体（a-1）が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（A'）と、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体（C）とを含有する請求項7、8、9または10記載のシュリンクフィルム。

【請求項13】 内層および表層に、可塑剤又は滑剤を含有する請求項7～12の何れか1つに記載のシュリンクフィルム。

【請求項14】 ゴム質重合体（a-1）と、スチレン系モノマー（a-2）と、（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とを、前記ゴム質重合体（a-1）が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（A）を必須成分とする樹脂成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に延伸することを特徴とするシュリンクフィルムの製造方法。

【請求項15】 樹脂成分が、樹脂（A）に加え、ゴム質重合体（b-1）とスチレン系モノマー（b-2）とアクリル系モノマー（b-3）とを含んでなり、かつ、ゴム質重合体（b-1）が30～90重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（B）を、樹脂（A）に対して50重量%以下の割合で含有するものである請求項14記載の製造方法。

【請求項16】 内層としてゴム質重合体（a-1）と、スチレン系モノマー（a-2）と、（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とをグラフト重合して得られる樹脂（A'）を主成分とする樹脂成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に延伸すると共に、その両表面にスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂を主成分とする表面層を形成させることを特徴とするシュリンクフィルムの製造方法。

【請求項17】 樹脂（A'）が、ゴム質重合体（a-1）を1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合したものであって、かつ、内層を形成する樹脂成分が、樹脂（A'）に加え、ゴム質重合体（b-1）とスチレン系モノマー（b-2）とアクリル系モノマー（b-3）とを含んでなり、かつ、ゴム質重合体（b-1）が30～90重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（B）を、樹脂（A）に対して50重量%以下の割合で含有するものである請求項16記載の製造方法。

【請求項 1 8】 樹脂 (A') が、ゴム質重合体 (a 1) を 1 ～ 2 0 重量%となる割合で用いてグラフト重合したものであって、かつ、内層を形成する樹脂成分が、樹脂 (A') に加え、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体 (C) とを含有するものである請求項 1 6 記載の製造方法。

【請求項 1 9】 延伸時の延伸倍率が 2 ～ 6 倍である請求項 1 4、1 5、1 6、1 7 又は 1 8 記載の製造方法。

【請求項 2 0】 延伸温度条件が、JIS K 7198 に準拠して測定されるガラス転移点を  $T_g$  とした場合の  $T_g \sim (T_g + 30^\circ\text{C})$  の温度範囲である請求項 1 4 ～ 1 9 の何れか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 2 1】 樹脂 (A) 若しくは樹脂 (A') が、更にモノマー成分として炭素原子数 4 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル (a 4) を 1 ～ 3 0 重量%の範囲で用いてグラフト重合したものである請求項 1 4 ～ 2 0 の何れか 1 つに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、改良されたゴム変性スチレン系樹脂を必須成分とし、収縮包装及びラベル分野における収縮勾配、最大収縮率、収縮開始温度等の収縮特性に優れ、また常温域での経時的寸法変化 (以下自然収縮性とする) が改良され、更には高透明や高光沢性、良好な機械的強度や包装機械適性を有し、折曲加工時の折り曲げ部の白化 (以下折曲白化とする) に優れたシュリンクフィルムに関する。

【0 0 0 2】 詳細には、特定のゴム質ブロック共重合体の存在下で、スチレン系単量体と (メタ) アクリル酸メチルとをグラフト共重合して得られる透明性、耐衝撃性に優れる樹脂 (A) を主体とする単層シュリンクフィルム、及び表面層にスチレン (メタ) アクリル酸共重合体樹脂を積層した多層シュリンクフィルム、及び前記樹脂 (A) に特定のグラフト重合樹脂 (B) を併用した混合樹脂の単層シュリンクフィルム、及び表面層にスチレン (メタ) アクリル酸共重合体樹脂を積層した多層シュリンクフィルム、更にゴム変性共重合体樹脂 (A') にスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体 (C) を併用した混合樹脂を用い表面層にスチレン (メタ) アクリル酸共重合体樹脂を積層した多層シュリンクフィルムに関する。

【0 0 0 3】

【従来の技術】 従来、収縮包装用シュリンクフィルムとしては、収縮性、機械的強度及び透明性等からポリ塩化ビニル樹脂を素材としたシュリンクフィルムが多用されているが、廃棄物の焼却時発生する塩化水素ガスによる環境問題や塩素ガスによる焼却炉の腐食問題などから、スチレン-ブタジエン共重合体系シュリンクフィルムへ移行しつつある。そこで、近年 PET ボトルの登場と共

に低温収縮性を付与し、機械物性を向上したシュリンクフィルムとして、スチレン-ブタジエンブロック共重合体にスチレン系樹脂を混合する方法や、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のスチレン含量や重合度を調整したブロック共重合体を用いたシュリンクフィルムが開発されている。

【0 0 0 4】 例えば、特公平 5 5 5 2 1 8 公報には、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体に特定の低分子量ポリスチレンを配合したシュリンクフィルムが挙げられており、また、特公昭 5 5 5 5 4 1 号公報には、ブタジエン含量の異なるスチレン-ブタジエン共重合体を混合したシュリンクフィルムが挙げられている。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記何れのブロック共重合体系シュリンクフィルムも、フィルム中のゴム成分が極めて高いため、延伸成膜後の剛性や透明性に劣り、低温収縮性はある程度実現しているものの自然収縮性が発生するものしか得られないのが現状であった。

【0 0 0 6】 本発明が解決しようとする課題は、剛性と透明性とを兼備し、収縮特性特に低温収縮性を達成しつつ自然収縮性を改良したシュリンクフィルムを提供することにある。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ゴム質重合体を特定量用い、これにスチレン系モノマーと、(メタ) アクリル酸メチルとをグラフト共重合して得られるグラフト共重合体を主成分とするフィルムを延伸することにより、剛性と透明性に優れ、さらに自然収縮性を改善しつつ収縮特性にも優れたシュリンクフィルムが得られることを見だし本発明を完成するに至った。

【0 0 0 8】 即ち、本発明はゴム質重合体 (a 1) と、スチレン系モノマー (a 2) と、(メタ) アクリル酸メチル (a 3) とを、前記ブロック共重合体 (a 1) が 1 ～ 2 0 重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂 (A) を必須成分とすることを特徴とするシュリンクフィルム、内層が、ゴム質重合体 (a 1) と、スチレン系モノマー (a 2) と、(メタ) アクリル酸メチル (a 3) とをグラフト重合して得られる樹脂 (A') を主成分としており、その両表面の表面層として、スチレン (メタ) アクリル酸共重合樹脂層を有することを特徴とするシュリンクフィルム、ゴム質重合体 (a 1) と、スチレン系モノマー (a 2) と、(メタ) アクリル酸メチル (a 3) とを、前記ゴム質重合体 (a 1) が 1 ～ 2 0 重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂 (A) を必須成分とする樹脂成分を溶解混練後押出し、少なくとも 1 方向に延伸することを特徴とするシュリンクフィルムの製造方

法、並びに、内層としてゴム質重合体 (a-1) と、スチレン系モノマー (a-2) と、(メタ) アクリル酸メチル (a-3) とをグラフト重合して得られる樹脂

(A') を主成分とする樹脂成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に延伸すると共に、その両表面にスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂を主成分とする表面層を形成させることを特徴とするシュリンクフィルムの製造方法に関する。

【0009】本発明で用いる樹脂(A)とは、ゴム質重合体(a-1)と、スチレン系モノマー(a-2)と、(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とを、前記ブロック共重合体(a-1)が1~20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂であるが、ゴム質重合体(a-1)が1重量%未満では未延伸シート of 延伸加工が困難になる他、シュリンクフィルムの耐衝撃性も低下し、一方20重量%を越える場合には延伸加工時フィルム表面にゴム粒子に由来する凹凸が発生しやすくなり、可視光線のフィルム表面での乱反射が起こり透明性が低下する他、ゴム成分の増加に伴い剛性も低下し、自然収縮性を発生しやすくなる。

【0010】本発明で用いるゴム質重合体(a-1)は、特に限定されずゴム或いは熱可塑性エラストマーが挙げられる。具体的には、スチレンブタジエンゴム(SBR)に代表されるスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体、ブタジエンゴム(BR)、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、クロロブレンゴム(CR)、イソブチレン-イソプレングム(IIR)、エチレン-プロピレングム(EPDM、EPM)、アクリルゴム(ACM、ANM)、塩素化ポリエチレングム(CSR)、フッ素ゴム(FKM)、シリコーンゴム(Q)、ウレタングム(AU、EU)、多硫化ゴム(T)、エポキシロヒドリンゴム(CO、ECO)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、フボルネンゴムやそれらの加硫化された高分子材料等が挙げられる。

【0011】これらの中で特に、透明性と耐衝撃性のバランスや折曲白化の向上性、スチレン系モノマー(a-2)、(メタ)アクリル酸メチル(a-3)との相溶性の点からスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体、ブタジエンゴム(BR)、なかでもスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体が好ましい。

【0012】このスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体は、特に限定されるものではないが、スチレン骨格含有量が30~55重量%のものであることが耐衝撃性と透明性とが良好となる点から好ましい。即ち、30重量%以上においてはシュリンクフィルムの透明性、光沢性が著しく優れたものとなる他、剛性が向上し包装機械適性に優れたものとなり、自然収縮性も改善することができ、また、スチレン骨格含有量が

55重量%以下の場合にはシュリンクフィルムの衝撃強度が向上する他、折曲白化を低減する。

【0013】更に、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体中のポリブタジエン構造部位の結合形態は特に制限されるものではないが、ブロック共重合体のジエン系モノマーに基づく不飽和結合のうち1,2-ビニル結合の割合が14~25%、特に16~22%であって、残りはシス及びトランス結合であることが、グラフト化率が適性なものとなって、透明性と耐衝撃性とのバランスの優れたシュリンクフィルムが得られる点から好ましい。

【0014】また、ブロック共重合体の結合様式としては、ランダム結合とブロック結合とがあり、いずれも使用できるが、ブロック結合が好ましい。

【0015】ゴム質重合体(a-1)のゴム平均粒子径は特に限定されるものではないが、0.05~0.8μmのもので、好ましくは0.1~0.4μmが衝撃強度や光沢性、透明性、折曲白化に優れる点から好ましい。

【0016】スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体を構成するスチレン系モノマーとしては、スチレン、α-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、o-ブロムスチレン、m-ブロムスチレン、p-ブロムスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン等が挙げられるが、中でも透明性からスチレンが好ましい。

【0017】一方、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体のジエン系モノマーとしては、ブタジエン、クロロブレン、イソブレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられるが、中でも衝撃性及び透明性、自然収縮性、折曲白化の点からブタジエンが好ましい。

【0018】本発明で用いるスチレン系モノマー(a-2)としては、上記ブロック共重合体(a-1)で用いるスチレン系モノマーとして例示したものと同様のものが使用でき、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、o-ブロムスチレン、m-ブロムスチレン、p-ブロムスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン等が挙げられる。中でもシュリンクフィルムの透明性の点からスチレンが好ましい。

【0019】(メタ)アクリル酸メチル(a-3)は、シュリンクフィルムに透明性を付与する必須成分であるが、特に透明性に著しく優れる点からメタクリル酸メチルが好ましい。

【0020】また、樹脂(A)においては、上記(a-1)~(a-3)の各成分に加え、更に、グラフト成分として炭素原子数4以上の(メタ)アクリル酸アルキル

エステル (a-4) を併用することにより、収縮特性特に低温収縮性と自然収縮性の両立に極めて優れたシュリンクフィルムとなる。

【0021】即ち、近年、耐熱性の劣るPETボトルをはじめ低温収縮性を要する容器用途のシュリンクフィルムの要求が高まっているが、通常のブロック共重合体系シュリンクフィルムでは、収縮開始温度が高くて当該用途に対応できない。また、前記従来の技術の欄において、特公平5 55218号公報記載のシュリンクフィルムとして例示した、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体に特定の低分子量ポリスチレンを配合したシュリンクフィルムは、低温収縮性が改善されているものの、低分子量成分に由来する自然収縮が発生する等の問題点を残していた。

【0022】本発明では、第4成分として炭素原子数4以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a-4)をグラフトさせることにより、低温収縮性を付与できるだけでなく自然収縮抑止性も極めて良好なシュリンクフィルムを得られる。

【0023】炭素原子数4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a-4)としては、特に限定されず、例えばアクリル酸-nブチル、アクリル酸-isobutyl、アクリル酸-2-エチルヘキシル等が挙げられるが、中でもシュリンクフィルムの透明性を損なうことなく、低温収縮性を達成し同時に自然収縮性の発生も低減するアクリル酸-nブチルが好ましい。

【0024】本発明で用いる樹脂(A)を製造する方法は、特に限定するものではなく、塊状懸濁重合、溶液重合或いは塊状重合の何れでもよいが、攪拌式反応器と可動部分のない複数のミキシングエレメントが内部に固定されている管状反応器を組み込んだ連続塊状重合ライン中で、該管状反応器による静的な混合を行いながら連続的に塊状重合を行う方法が、ポリマー組成を均一にコントロールでき、シートの透明性と耐衝撃性とが向上する点から好ましい。

【0025】また、ここで管状反応器の内部に固定されている複数のミキシングエレメントとしては、例えば管内に流入した重合液の流れの分割と流れ方向を変え、分割と合流を繰り返すことにより重合液を混合するものが挙げられる。このような管状反応器としては、例えば、SMX型、SMR型のスラザ-式の管状ミキサー、ケニックス式のスタティックミキサー、東レ式の管状ミキサー等が挙げられる。

【0026】また、重合時における、ゴム質重合体(b-1)と、スチレン系モノマー(a-2)と、(メタ)アクリル酸メチル(a-3)との配合割合は、特に制限されるものではないが、樹脂の透明性と衝撃強度とのバランスが著しく良好となる点から重量基準で(a-1)/(a-2)+(a-3)=1/99~20/8

0、かつ(a-2)/(a-3)=45/55~85/15となる割合が好ましい。

【0027】また、第4成分として炭素原子数4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a-4)を用いる場合には、(メタ)アクリル酸メチル(a-3)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a-4)との配合割合が、重量基準で前者/後者=90/10~40/60であることが低温収縮性と自然収縮抑止性も極めて優れたシュリンクフィルムとなり好ましい。

【0028】本発明のシュリンクフィルムは、上述した樹脂(A)を主成分とするものであるが、更に、ゴム質重合体(b-1)とスチレン系モノマー(b-2)とアクリル系モノマー(b-3)とを含んでなり、かつ、ゴム質重合体(b-1)が30~90重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂(B)を、樹脂(A)に対して50重量%以下の割合で含有することが剛性、透明性並びに自然収縮性を劣化させることなく、更に耐衝撃性、折曲白化を向上できる点から好ましい。

【0029】樹脂(B)においてゴム質重合体(b-1)が30重量%未満である場合、期待する耐衝撃性向上効果、折曲白化抑止効果が得られず、また、90重量%を上回る場合には、透明性劣化を招来する。なかでも耐衝撃性、透明性および自然収縮性とのバランスの点からゴム質重合体は、30~90重量%が好ましく、更に好ましくは50~80重量%である。

【0030】ゴム質重合体(b-1)としては、特に限定されずゴム或いは熱可塑性エラストマーが挙げられる。具体的には、スチレンブタジエンゴム(SBR)に代表されるスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体、ブタジエンゴム(BR)、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、クロロプレンゴム(CR)、イソブチレン-イソプレンゴム(IIR)、エチレン-プロピレンゴム(EPDM、EPM)、アクリルゴム(ACM、ANM)、塩素化ポリエチレンゴム(CSR)、フッ素ゴム(FKM)、シリコーンゴム(Q)、ウレタンゴム(AU、EU)、多硫化ゴム(T)、エビクロルヒドリンゴム(CO、ECO)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、ノボルネンゴムやそれらの加硫化された高分子材料が挙げられる。

【0031】これらの中で特に、透明性と耐衝撃性のバランスや折曲白化の向上性、必須成分である樹脂(A)との相溶性の点からスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体、ブタジエンゴム(BR)、なかでもスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体が好ましい。

【0032】スチレン系モノマー(b-2)としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、o-プロムスチレ

ン、*m*-ブロムスチレン、*p*-ブロムスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン等が挙げられるが中でも透明性、光沢性、樹脂(A)との相溶性からスチレンが好ましい。また、スチレン系モノマー(b-2)は、透明性の点から樹脂(B)中に1~90重量%、好ましくは5~60重量%共重合される様に用いるのが好ましい。

【0033】アクリル系モノマー(b-3)としては、特に限定されるものではないが、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等のアルキルエステル類が挙げられ、中でも(メタ)アクリル酸メチルが透明性、光沢性、樹脂(A)との相溶性の点から好ましい。また、アクリル系モノマー(b-3)は、収縮開始温度等の収縮特性や自然収縮性、透明性、樹脂(A)との相溶性の点から樹脂(B)中に10~90重量%、好ましくは15~80重量%共重合されたものがよい。

【0034】樹脂(B)においては、シュリンクフィルムの耐衝撃性、折曲白化を更に向上するため、或いは樹脂(A)との屈折率を近づけて透明性を優れた状態に保つため、例えばアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等不飽和脂肪酸、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等の共重合可能なその他のモノマー(b-4)を共重合させることが好ましく、これらを単独或いは2種以上併用することができる。

【0035】ゴム質重合体(b-1)、スチレン系モノマー(b-2)、アクリル系モノマー(b-3)、更に必要に応じをその他のモノマー(b-4)を原料成分とする樹脂(B)は、好ましくは屈折率1.520~1.570、更に好ましくは1.535~1.555の範囲になるように調整することが好ましい。また、樹脂

(B)のゴム平均1次粒子径は特に限定されるものではないが、0.05~0.8 $\mu$ mのもので好ましくは0.1~0.4 $\mu$ mが樹脂(A)と混合した際の透明性を損なわず、折曲白化、耐衝撃性を更に向上することから好ましい。

【0036】これら樹脂(B)の中でも、耐衝撃性の向上、透明性の点からスチレン-ブタジエン共重合体ゴムにスチレン、(メタ)アクリル酸メチルをグラフト共重合させた共重合樹脂(MBS)や、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムにスチレン、アクリロニトリルをグラフト共重合させた共重合樹脂(ABS)が好ましい。

【0037】樹脂(A)と樹脂(B)とを配合割合は、上述した通り、樹脂成分中、樹脂(B)が1~50重量%であればよいが、透明性、折曲白化、耐衝撃性により優れる他、低温収縮特性と自然収縮性の両立から(A)/(B)=95/5~55/45重量%であることが更に好ましい。混合方法は、特に限定されるものではないが、単軸或いは2軸押出機等による連続式、或いはバンバリー-ミキサー等によるバッチ式により押出成膜前に溶

融混練することが好ましく、樹脂(A)及び樹脂(B)の溶融温度域で、樹脂(B)を均一に分散させることが好ましい。

【0038】このような樹脂(A)を主成分とする樹脂成分には、目的に応じて種々の可塑剤及び滑剤を、0.01~20重量部、好ましくは0.02~10重量部添加することが可能であるが、自然収縮抑止性の点から、0.02~5重量部の範囲で添加することがより好ましい。

【0039】可塑剤としては、公知慣用のものが何れも使用でき、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸と、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等の分子量200以下の2価アルコールからなり、好ましくは末端停止剤を1価のアルコールもしくは1塩基酸としたポリエステル系、ジブチル・フタレート(DBP)、ジオクチル・フタレート(DOP)、ジヘプチル・フタレート(DHP)、ブチル・ベンジル・フタレート(BBP)、ブチル・フタリル・ブチル・グリコレート(BPBG)等のフタル酸系、ジ-*n*-ブチル・アジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート(DOA)等のアジピン酸系、アセチル・トリ-*n*-ブチルシトレート(ATBC)等のクエン酸系、ジ-*n*-ブチル・セバケート(DBS)、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート(DOS)等のセバシン酸系、エポキシ化大豆油(ESBO)、エポキシ化アマニ油(ELSO)、エポキシ化脂肪酸エステル(EFAE)等のエポキシ系等が挙げられる。特にポリエステル系、フタル酸系可塑剤は、収縮開始温度の微調整が可能で、尚且つ透明性を低下させないという利点がある。

【0040】また、滑剤としては、金属石鹸系、炭化水素系の流動パラフィン、ポリエチレンワックス等や脂肪酸系の高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等や、脂肪酸アミド系の脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミド等や、エステル系のグリセリド、エステルワックス等や、脂肪酸ケトン系、脂肪族アルコール系の1価アルコール、多価アルコール等や、脂肪族と多価アルコールの部分エステル系、複合滑剤系が添加可能であるが、特に流動パラフィン、パラフィンワックス等のパラフィンやジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の有機ポリシロキサンやエチレンビスステアリルアミド等のビス脂肪酸アミド、及び、アルキル燐酸エステル等のエステルワックスが透明性、表面平滑性の点から好ましい。

【0041】可塑剤及び滑剤の添加方法としては特に限

定されるものではないが、樹脂(A)、樹脂(B)もしくは樹脂(C)に予め添加してもよいし、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とを、或いは樹脂(A)と樹脂(C)とを溶融混練する際に添加しても、或いは予め作成したマスターバッチを混合することにより添加してもよい。

【0042】また、更に可塑剤及び滑剤の他に目的に応じて種々の添加剤を、0.01～20重量部、好ましくは0.02～10重量部、更に好ましくは0.02～5重量部の範囲で添加することが可能である。

【0043】使用し得る添加剤としては、例えば、酸化珪素やシリコーン微粒子、ナイロン微粒子、高密度ポリエチレン微粒子等のアンチブロッキング剤、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、エチレンオキサイド付加物等の脂肪酸系、脂肪酸アミド系、脂肪酸ケトン系、脂肪酸エステル系及びカチオン系活性剤、アニオン系活性剤、両性活性剤等の帯電防止剤、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)等のフェノール系やトリフェニルフォスファイト等の燐系及びジラウリルチオジプロピオネート等の硫黄系の酸化防止剤、ヒドロキシベンゾフェノン系やヒドロキシベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤が挙げられ、単独或いは併用して添加することができるが、これに制限されるものではない。これらの中でも、アンチブロッキング剤としては酸化珪素、シリコーン微粒子、帯電防止剤としてはショ糖脂肪酸エステルが好ましく、特に帯電防止剤は表面塗布型が好ましい。

【0044】これらの添加剤は、可塑剤、滑剤の場合と同様に樹脂(A)、樹脂(B)もしくは樹脂(C)に予め添加しても、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とを、或いは樹脂(A)と樹脂(C)とを溶融混練する際に添加しても、或いは予め作成したマスターバッチを混合することにより添加してもよい。

【0045】また、本発明においては、内層が、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体(a-1)と、スチレン系モノマー(a-2)と、(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とをグラフト重合して得られる樹脂(A')を主成分としており、その両表面の表面層として、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂層を有する多層のシュリンクフィルムであることが好ましく、この様な多層構造をとることにより透明性、光沢性、剛性および表面硬度を更に一層向上させることができる。

【0046】ここで用いられる樹脂(A')は、樹脂(A)の原料成分であるゴム質重合体(a-1)と、スチレン系モノマー(a-2)と、(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とをグラフト重合して得られるものである。樹脂(A')においてはゴム質重合体(a-1)の含有量は特に限定されず、使用目的に合わせて適宜設定

できる。また、ここでゴム質重合体(a-1)としては、樹脂(A)の場合と同様に、透明性と耐衝撃性のバランスや折曲白化の向上性の点からスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体が好ましい。また、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体は、特に限定されるものではないが、スチレン骨格含有量が30～55重量%のものであることが耐衝撃性と透明性とが良好となる点から好ましい。

【0047】更に、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体中のポリブタジエン構造部位の結合形態は特に制限されるものではないが、ブロック共重合体のジエン系モノマーに基づく不飽和結合のうち1,2-ビニル結合の割合が14～25%、特に16～22%であって、残りはシス及びトランス結合であることが、グラフト化率が適性なものとなって、透明性と耐衝撃性とのバランスの優れたシュリンクフィルムが得られる点から好ましい。

【0048】また、ブロック共重合体の結合様式としては、ランダム結合とブロック結合とがあり、いずれも使用できるが、ブロック結合が好ましい。

【0049】また、樹脂(A')は樹脂(A)と同様に、第4成分として炭素原子数4以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a-4)をグラフトさせることにより、低温収縮性を付与できるだけでなく自然収縮抑止性も極めて良好なシュリンクフィルムとすることができる。

【0050】樹脂(A')を重合する方法は、特に限定するものではなく、塊状・懸濁重合、溶液重合或いは塊状重合の何れでもよいが、樹脂(A)の重合方法の好ましい例として挙げた重合法、即ち、攪拌式反応器と可動部分のない複数のミキシングエレメントが内部に固定されている管状反応器を組み込んだ連続塊状重合ライン中で、該管状反応器による静的な混合を行いながら連続的に塊状重合を行う方法が、ポリマー組成を均一にコントロールでき、シュリンクフィルムの透明性と耐衝撃性とが向上する点から好ましい。

【0051】樹脂(A')における原料成分(a-1)～(a-3)の重合割合は特に限定されるものではないが、既述の通り特に制限されるものではないが、樹脂の透明性と衝撃強度とのバランスが著しく良好となる点から重量基準で $(a-1) / [(a-2) + (a-3)] = 1 / 99 \sim 20 / 80$ 、かつ $(a-2) / (a-3) = 45 / 55 \sim 85 / 15$ となる割合が好ましい。

【0052】また、第4成分として炭素原子数4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a-4)を用いる場合には、(メタ)アクリル酸メチル(a-3)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a-4)との配合割合が、重量基準で前者/後者=90/10～40/60であることが低温収縮性と自然収縮抑止性も極めて優れるシュリンクフィルムとなり好ま

しい。

【0053】また、樹脂(A')として、その原料成分であるブロック共重合体(a-1)を1~20重量%の割合で用いる場合には、単層シュリンクフィルムの場合と同様に、既述した樹脂(B)を併用することにより、透明性、剛性を損なうことなく耐衝撃性、折曲白化を一層向上させることができる。

【0054】樹脂(A')と樹脂(B)とを配合割合は、特に限定されないが、樹脂成分中、樹脂(B)が1~50重量%であることが好ましく、更に透明性、耐衝撃性により優れる点から95/5~55/45であることがより好ましい。混合方法は、特に限定されるものではないが、単軸或いは2軸押出機等による連続式、或いはバンバリーミキサー等によるバッチ式により押し出成膜前に溶融混練することが好ましく、樹脂(A)及び樹脂(B)の溶融温度域で樹脂(B)を均一に分散させることが好ましい。

【0055】また、多層シュリンクフィルムの内層を構成する樹脂(A')には、更にシュリンクフィルムの透明性、剛性を阻害することなく折曲白化や、特に耐衝撃性を更に向上する目的で、特定のスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体(C)を含有させてもよい。

【0056】スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体(C)とは、特に制限されるものではないが、スチレン系モノマーが5~50重量%で且つジエン系モノマーが95~50重量%、好ましくはスチレン系モノマーが10~40重量%で且つジエン系モノマーが90~60重量%とから成るブロック共重合体であることが好ましい。

【0057】スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体(C)を構成するスチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、o-ブロムスチレン、m-ブロムスチレン、p-ブロムスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン等が挙げられるが、中でも透明性及び樹脂(A')との相溶性からスチレンが好ましい。

【0058】スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体(C)を構成するジエン系モノマーとしては、例えばブタジエン、クロロブレン、イソブレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられるが、中でも衝撃性及び透明性及び樹脂(A')との相溶性のからブタジエンが好ましい。

【0059】スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体(C)の構造は特に制限されるものではないが、一般構造式(A-B)<sub>n</sub>、A-B-A、B

(A-B)<sub>n</sub>、[(B-A)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>+2X、[(A

B)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>+2X、[(B-A)<sub>n</sub>-B]<sub>m</sub>+2X、[(A-B)<sub>n</sub>-A]<sub>m</sub>+2Xで表されるものが好ましい。

(A:スチレン系ブロック、B:ジエンブロック、X:カップリング剤の残基又は開始剤の残基を示す。n、mは1以上の整数。)

【0060】樹脂(A')とスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体(C)とを配合する場合、配合比率は限定されるものではないが、耐衝撃性、折曲白化防止の向上効果が顕著となる点から樹脂(A')/樹脂(C)=99/1~60/40重量%なる範囲が好ましく、なかでも95/5~70/30重量%であることが好ましい。

【0061】樹脂(A')と樹脂(C)との配合方法は特に限定されず、前記した樹脂(A')と樹脂(B)とを配合する場合と同様に、単軸或いは2軸押出機等による連続式、或いはバンバリーミキサー等によるバッチ式により押し出成膜前に溶融混練することが好ましく、樹脂(A)及び樹脂(C)の溶融温度域で、樹脂(C)を均一に分散させることが好ましい。

【0062】このような内層を構成する樹脂成分、即ち樹脂(A')、樹脂(A')と樹脂(B)との配合物、或いは樹脂(A')と樹脂(C)との配合物には、更に、可塑剤或いは滑剤を添加することによって、シュリンクフィルムの収縮開始温度や収縮勾配を調整することができる。

【0063】このような可塑剤としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸と、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等の分子量200以下の2価アルコールからなり、好ましくは末端停止剤を1価のアルコールもしくは1塩基酸としたポリエステル系、ジブチル・フタレート(DBP)、ジオクチル・フタレート(DOP)、ジヘプチル・フタレート(DHP)、ブチル・ベンジル・フタレート(BBP)、ブチル・フタリル・ブチル・グリコレート(BPBG)等のフタル酸系、ジ-n-ブチル・アジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート(DOA)等のアジピン酸系、アセチル・トリ-n-ブチルシトレート(ATBC)等のクエン酸系、ジ-n-ブチル・セバケート(DBS)、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート(DOS)等のセバシン酸系、エポキシ化大豆油(ESBO)、エポキシ化アマニ油(ELSO)、エポキシ化脂肪酸エステル(EFAE)等のエポキシ系等が挙げられる。

【0064】特に、ポリエステル系、フタル酸系可塑剤



は、収縮開始温度の微調整が可能で、尚且つ樹脂

(A')、樹脂(B)及び樹脂(C)に対し相溶性が良好で透明性を低下させないという利点があり好ましい。

【0065】また、滑剤としては、金属石鹸系、炭化水素系の流動パラフィン、ポリエチレンワックス等や脂肪酸系の高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等や、脂肪酸アミド系の脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミド等や、エステル系のグリセリド、エステルワックス等や、脂肪酸ケトン系、脂肪アルコール系の1価アルコール、多価アルコール等や脂肪族と多価アルコールの部分エステル系、複合滑剤系が添加可能であるが、特に流動パラフィン、パラフィンワックス等のパラフィンやジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の有機ポリシロキサンやエチレンビスステアリアルアミド等のビス脂肪酸アミド、及び、アルキル燐酸エステル等のエステルワックスが透明性、表面平滑性の点から好ましい。

【0066】可塑剤及び滑剤の添加方法としては特に限定されるものではないが、樹脂(A')、樹脂(B)もしくは樹脂(C)に予め添加してもよいし、或いは樹脂(A')と樹脂(B)とを、或いは樹脂(A')と樹脂(C)とを溶融混練する際に添加しても、或いは予め作成したマスターバッチを混合することにより添加してもよい。

【0067】これらの添加量も目的に応じて特に限定されるものではなく、樹脂組成物100重量部に対し0.01~20重量部、好ましくは0.02~10重量部添加することが可能であるが、自然収縮抑止性の点から、0.02~5重量部の範囲で添加することがより好ましい。

【0068】更に、樹脂(A')、樹脂(A')と樹脂(B)の組成物、或いは樹脂(A')と樹脂(C)との組成物に、その他の添加剤を添加することが可能である。その他の添加剤としては例えば、酸化珪素やシリコーン微粒子、ナイロン微粒子、高密度ポリエチレン微粒子等のアンチブロッキング剤、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、エチレンオキサイド付加物等の脂肪酸系、脂肪酸アミド系、脂肪酸ケトン系、脂肪酸エステル系及びカチオン系活性剤、アニオン系活性剤、両性活性剤等の帯電防止剤、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)等のフェノール系やトリフェニルフォスファイト等の燐系及びジラウリルチオジプロピオネート等の硫黄系の酸化防止剤、ヒドロキシベンゾフェノン系やヒドロキシベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤が挙げられ、単独或いは併用して添加することができる。

【0069】これら添加剤は、添加量も特に限定されるものではないが、一般的に樹脂組成物100重量部に対し、それぞれ0.01~20重量部、好ましくは0.02~10重量部、更に好ましくは0.02~5重量部が

よい。

【0070】これらの添加剤は、可塑剤、滑剤の場合と同様に樹脂(A')、樹脂(B)もしくは樹脂(C)に予め添加しても、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とを、或いは樹脂(A')と樹脂(C)とを溶融混練する際に添加しても、或いは予め作成したマスターバッチを混合することにより添加してもよい。

【0071】詳述した内層の両表層を構成するスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂は、シュリンクフィルムに高透明性、高光沢性、高剛性を付与し、更に表面硬度を向上させるものである。

【0072】当該共重合樹脂を構成するスチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、*o*-プロムスチレン、*m*-プロムスチレン、*p*-プロムスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン等が挙げられる。中でもシュリンクフィルムの高透明性、高光沢性、高剛性の点からスチレンが好ましい。

【0073】アクリル系モノマーとしては、特に限定されるものではないが、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等のアルキルエステル類が挙げられるがやはり透明性や高光沢性、更に表面硬度に優れる点から(メタ)アクリル酸メチルが好ましい。

【0074】即ち、内層を形成する樹脂(A')と相溶性があり積層界面より剥離せず、そのもの自体で透明性、光沢性優れる点からスチレン-(メタ)アクリル酸メチル樹脂が好ましい。更に、表層樹脂の粘度特性は、押出加工条件において、樹脂(A')の粘度と同等或いは+10000poise程度の粘度差に留まる流動特性を示すものが好ましい。

【0075】この様な表層を形成するスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂には、上記単層シュリンクフィルムにおける場合と同様に、可塑剤或いは滑剤を添加することによって、シュリンクフィルムの収縮開始温度や収縮勾配を調整することができる。

【0076】このような可塑剤としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸と、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等の分子量200以下の2価アルコールからなり、好ましくは末端停止剤を1価のアルコールもしくは1塩基酸としたポリエステル系、ジブチル・

フタレート (DBP)、ジオクチル・フタレート (DOP)、ジヘプチル・フタレート (DHP)、ブチル・ベンジル・フタレート (BBP)、ブチル・フタル・ブチル・グリコレート (BPBG) 等のフタル酸系、ジ $\alpha$ -n-ブチル・アジペート、ジ $\alpha$ -(2-エチルヘキシル)アジペート (DOA) 等のアジピン酸系、アセチル・トリ $\alpha$ -n-ブチルシトレート (ATBC) 等のクエン酸系、ジ $\alpha$ -n-ブチル・セバケート (DBS)、ジ $\alpha$ -(2-エチルヘキシル)セバケート (DOS) 等のセバシン酸系、エポキシ化大豆油 (ESBO)、エポキシ化アマニ油 (ELSO)、エポキシ化脂肪酸エステル (EF AE) 等のエポキシ系等が挙げられる。

【0077】特に、ポリエステル系、フタル酸系可塑性剤は、収縮開始温度の微調整が可能であって、尚且つスチレン系モノマーと(メタ)アクリル系モノマーとの共重合樹脂に対し相溶性が良好で透明性を低下させないという利点があり好ましい。

【0078】また、滑剤としては、金属石鹸系、炭化水素系の流動パラフィン、ポリエチレンワックス等や脂肪酸系の高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等や、脂肪酸アミド系の脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミド等や、エステル系のグリセリド、エステルワックス等や、脂肪酸ケトン系、脂肪アルコール系の1価アルコール、多価アルコール等や脂肪族と多価アルコールの部分エステル系、複合滑剤系が添加可能であるが、特に流動パラフィン、パラフィンワックス等のパラフィンやジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の有機ポリシロキサンやエチレンビスステアリルアミド等のビス脂肪酸アミド、及び、アルキル燐酸エステル等のエステルワックスが透明性、表面平滑性の点から好ましい。

【0079】可塑性剤及び滑剤の添加方法としては特に限定されるものではなく、共重合樹脂と溶融混練することにより添加できる。

【0080】これらの添加量も特に限定されるものではないがその添加量は目的に応じ、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂100重量部に対し、0.01~20重量部、好ましくは0.02~10重量部添加することが可能であるが、自然収縮抑止性の点から、0.02~5重量部の範囲で添加することがより好ましい。

【0081】更に、表層を形成するスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂に、上記可塑性剤および滑剤に加え、その他の添加剤を添加することが可能である。

【0082】その他の添加剤としては例えば、酸化珪素やシリコーン微粒子、ナイロン微粒子、高密度ポリエチレン微粒子等のアンチブロッキング剤、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、エチレンオキサイド付加物等の脂肪酸系、脂肪酸アミド系、脂肪酸

ケトン系、脂肪酸エステル系及びカチオン系活性剤、アニオン系活性剤、両性活性剤等の帯電防止剤、2,6-ジ $t$ -ブチル- $p$ -クレゾール (BHT) 等のフェノール系やトリフェニルフォスファイト等の燐系及びジラウリルチオジプロピオネート等の硫黄系の酸化防止剤、ヒドロキシベンゾフェノン系やヒドロキシベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤が挙げられ、単独或いは併用して添加することができる。

【0083】これら添加剤は、添加量も特に限定されるものではないが、一般的に共重合樹脂100重量部に対し、それぞれ0.01~20重量部、好ましくは0.02~10重量部、更に好ましくは0.02~5重量部がよい。

【0084】これらの添加剤は、可塑性剤、滑剤の場合と同様に共重合樹脂と溶融混練することによって添加できる。

【0085】多層のシュリンクフィルムの層構成としては、特に限定されるものではないが、本発明の効果が顕著となる点から樹脂(A')を主成分とする内層の厚みは8~250 $\mu$ m、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂を主体とする表層の厚さが2~50 $\mu$ mであることが、内層における剛性、実用収縮性および耐衝撃性と、外層における光沢性、表面硬度とのバランスに優れ、更に全体として透明性が極めて良好となる点から好ましい。特に内層が当該範囲にある場合には、収縮開始温度や収縮勾配等の収縮特性を調整することが容易となり、自然収縮抑止性の効果もある。

【0086】また、これらの特性がより顕著になる点からなかでも内層の厚さが18~160 $\mu$ m、より好ましくは28~80 $\mu$ mの範囲で、かつ、表層の厚さが4~30 $\mu$ m、より好ましくは8~20 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。

【0087】以上詳述した単層又は多層のシュリンクフィルムを製造する方法としては、特に限定されるものではないが、以下に説明する本発明の製造方法が好ましい。即ち、単層のシュリンクフィルムの場合、上記した樹脂(A)を必須成分とし、その他、上記各成分を配合した樹脂成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に延伸する方法が挙げられ、また、多層のシュリンクフィルムの場合には、内層として前記した樹脂(A')を主成分とする樹脂成分並びにその他上記各成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に延伸すると共に、その両表面にスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂を主成分とする表面層を形成させる方法が挙げられる。

【0088】後者の多層のシュリンクフィルムの製造方法においては、具体的には、①共押出し次いで延伸する方法、②予め成膜したフィルムを押出と同時に熱ラミネートし、次いで延伸する方法、③別々に押出、成膜したシートをラミネートして得られる原反を延伸するか、ま

たは、別々に押出し延伸して得られたフィルムをラミネートする方法が挙げられる。

【0089】①の方法に於いては、例えばTダイ方式やインフレーション方式によるフィルム成膜方法があり、フィードバック方式やマルチマニホールドダイス方式など通常用いられる方法により積層されるが、これに限定されるものではない。押出温度は表層、内層ともシリンダー先端の樹脂温度190～250℃、なかでも200～230℃が好ましい。また、押出後は連続的に直ちに延伸することが好ましい。

【0090】②の方法に於いては、例えば上記のTダイやインフレーションによるシート製膜方法で内層樹脂単体のシートを押出成膜しながら、その両面に、同様にしてあらかじめ製膜した表層樹脂単体のフィルムを熱ラミネートする方法が挙げられる。

【0091】③の方法においては、例えば上記のTダイやインフレーションによるシート成膜方法で表層、内層樹脂単体のフィルムを別々に製膜した後、接着剤などを用いて積層する方法が挙げられる。

【0092】これらの中でもフィルムの製造行程が簡略であり、コスト的に有利ある点から①共押出による方法が好ましい。

【0093】上記単層及び多層のシュリンクフィルムの製造において、原料組成物から単層或いは多層シュリンクフィルムを製造する際の押出温度は、製造方法によって異なり特に制限されるものではないが、通常、190～250℃、なかでも200～230℃であることが好ましい。

【0094】また、上記単層シュリンクフィルム或いは①～③の多層シュリンクフィルムの製造方法における、延伸方法としては、特に限定されず1軸または2軸に、同時或いは逐次で延伸する方法が好ましい。

【0095】延伸方法を詳述すると、フラット状の1軸延伸の場合は、加熱ロール間の速度差で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直角方向に主体的に延伸し、2軸延伸の場合は、加熱ロール間の速度差で押出方向に縦延伸した後テンター等で横方向に延伸するか、テンター内で縦横同時に延伸する。

【0096】環状の1軸延伸の場合は、バブルの膨張を抑制しドラフトにより押出方向に、或いはドラフトを抑制しバブルを膨張させ円周方向に実質的に延伸し、2軸延伸の場合は、バブル内にエアーを注入し押出方向及び、円周方向に同時或いは逐次延伸される。

【0097】また、Tダイより押出した無延伸シートは、エアーナイフ、バキュームナイフ、タッチロール、静電ビンディング等で均一冷却されるが、冷却方法はこれに制限されるものではない。

【0098】本発明の製造方法において延伸倍率とは、延伸方向における1方向の延伸倍率をいい、具体的には2.0～6.0倍、好ましくは2.5～5.5倍、より

好ましくは3.0～4.5倍の範囲であることが好ましい。延伸倍率が2倍以上であれば、収縮包装時の収縮率の低下、皺や弛みの発生、仕上がり不良等が防止できる一方、6倍以下では自然収縮性の改善効果が顕著となり、安定的延伸成膜性に優れ生産性が向上する。

【0099】延伸温度は、(T<sub>g</sub>)～(T<sub>g</sub>+30℃)の温度範囲であることが好ましく、なかでも(T<sub>g</sub>+2℃)～(T<sub>g</sub>+15℃)の範囲が好ましい。(T<sub>g</sub>)以下では樹脂が軟化せず延伸成膜は不可能であり、(T<sub>g</sub>+30)以上では延伸後フィルム表面にゴム粒子に由来する凹凸が発生し、可視光線のフィルム表面での乱反射が起こり透明性が低下する。

【0100】本発明の製造方法においては、比較的低温度で延伸することが可能であり、それによって高剛性、高透明性化が図れると同時に、低温収縮性と自然収縮抑制性を両立し、さらに被覆対象物への被覆仕上がり(実用収縮性)が極めて良好なものとなる。ここでT<sub>g</sub>とは、上記原料組成物の延伸フィルム、無延伸シート原反或いはプレスによるシート成形物を用いてJIS K-7198に準拠して測定されるガラス転移点(T<sub>g</sub>)であり、動的粘弾性特性値である貯蔵弾性率と損失弾性率の比で示される損失正接(tan δ)のピーク値である。

【0101】得られるシュリンクフィルムの厚さは、特に限定するものではないが、10～250μmであることが好ましい。即ち、10μm以上により耐衝撃性が良好なものとなり、収縮開始温度や収縮勾配等の収縮特性を調整することが容易となる。一方、250μm以下にすることにより透明性が顕著なものとなる。

【0102】以上詳述した単層或いは多層のシュリンクフィルムは、熱収縮性包装材や熱収縮性ラベル用素材として使用する場合には、延伸方向の最大収縮率は30～95%、好ましくは50～90%、より好ましくは60～85%であることが好ましい。即ち、最大収縮率が30%以上である場合、皺や弛緩現象が発生することなく均一な収縮包装ができ、実用収縮性が良好なものとなる。一方、90%以下である場合には、安定的に延伸成膜することが可能となる。

【0103】ここで収縮率は、シリコンオイル浴中で30秒熱処理した時の元の寸法が収縮した量を元の寸法で割った百分率(%)で表すものであり、最大収縮率とはフィルムの収縮率が昇温しても変化しなくなった平衡時の収縮率を表す。

【0104】また、収縮勾配も収縮包装時の生産性、収縮包装後の仕上がり、内容物の品質等に影響を与え、本発明においては最大収縮勾配は、0.5～10%/℃の範囲であることが好ましく、なかでも2～5%/℃の範囲が好ましい。0.5%/℃以上の場合には、収縮応答性が良好となり、加熱時間が短縮され生産性が向上する。また、加熱時間短縮に伴い、高温雰囲気下の暴露

に起因する被包装物の変形変質も防止できる。また、10%/℃以上では最適収縮温度範囲が狭く、収縮斑や皺を発生し易く収縮包装後の外観を悪化するため10%/℃以下とするのが好ましい。

#### 【0105】

【実施例】以下、実施例をもって詳細に説明するが、本発明の内容は、これら実施例に限定されるものではない。

#### 【0106】実施例1～8

樹脂(A)として、①スチレン-ブタジエンブロック共重合体(スチレン/ブタジエン重量比:37.5/62.5)、②スチレン、③メタクリル酸メチル、④アクリル酸-n-ブチルをそれぞれ表1および表2に示す割合で用い、攪拌式反応器と可動部分のない複数のミキシングエレメントが内部に固定されている管状反応器を組み込んだ連続塊状重合ライン中で、該管状反応器による静的な混合を行いながら連続的に塊状重合を行った。

【0107】次いで、得られた樹脂を用い表1および表2に配合に従って50mm押出機(L/D:2.4)にて溶融混練後Tダイにて無延伸シートを成膜し、連続して横延伸機(テンター)にて延伸成膜し、厚さ50μmのシュリンクフィルムを得た。延伸加工条件について表3に記す。

【0108】尚、表1および表2において「DBP」および「DOP」とは、可塑剤であり、それぞれジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)を表わし、小型2軸ニーダーにて実施例で得られた樹脂の一部と事前に練り込んで使用したものである。尚、以下の表7、表8、表11においても同様の意味である。

【0109】また、以下の表1～表16における「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」をそれぞれ示す。

#### 【0110】

#### 【表1】

表-1

組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
a-1	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%
a-2	45.0%	48.0%	48.0%	48.0%	48.0%	48.0%
a-3	45.0%	37.0%	32.0%	32.0%	37.0%	32.0%
a-4	—	5.0%	10.0%	10.0%	5.0%	10.0%
DOP	—	—	—	—	5.0部	5.0部
DBP	—	—	—	—	—	—
平均 粒子径	0.40μm	0.35μm	0.20μm	0.35μm	0.35μm	0.35μm

#### 【0111】

#### 【表2】

表-2

組成	実施例7	実施例8
a-1	10.0%	10.0%
a-2	48.0%	48.0%
a-3	32.0%	27.0%
a-4	10.0%	15.0%
DOP	—	—
DBP	3.0部	—
平均 粒子径	0.35 $\mu$ m	0.35 $\mu$ m

【表3】

【0112】

表-3

実施例 項目	1	2	3	4	5	6	7	8
Tg(℃)	108	103	93	96	96	88	92	85
延伸温度(℃)	110	105	100	100	100	95	95	95
延伸倍率	3.0	3.5	4.5	4.5	4.5	5.0	4.0	4.0

この様にして得られたシュリンクフィルムの諸性能を表-4に示す。尚、各測定は以下の1.～10.に依拠し行った。

- 1.ヘイズ : JIS K7105
- 2.光沢 : JIS K7105
- 3.インパクト : JIS P8134 (フィルムインパクト) に準拠
- 4.モジュラス : JIS K7127に準拠
- 5.折曲白化 : フィルムを180度折曲げ、イソブレン製ニップロールを通した後の白化の度合いを観察。

【0113】◎・・・完全に白化なし

○・・・極微少の白化があるが、目視にては殆ど判別できない

△・・・クレーズが発生し、目視にて若干白化有り

×・・・クラック等発生し完全白化

- 6.収縮開始温度 : 30～160℃の範囲で、シリコンオイル浴にフィルムを30秒浸漬し、収縮した長さを元の寸法で割った値から百分率(%)を算出した。この百分率を収縮率とし、収縮率と温度から収縮曲線を求め、2

%収縮した温度を収縮開始温度とする。

- 7.最大収縮率 : 上記収縮曲線で収縮率が平衡に達し、変化しなくなった時の収縮率。

- 8.最大収縮勾配 : 上記収縮曲線で温度に対する収縮率が最大の勾配。

- 9.実用収縮性 : 1.5リットルの円筒状PET製ボトル(胴部最大円周300mm)或いはガラス製瓶(胴部最大円周250mm)に、余裕率+5%の径で円筒状に加工したフィルムをかぶせ、シュリンクトンネルでボトルに被覆した。

【0114】観察事項は、収縮被覆後の皺の有無及び密着性とした。密着性は、PET製ボトルの上部小径部分(円周210mm)とガラス瓶の上部小径部分(円周130mm)の円周と、各小径部分での収縮被覆後のフィルム円周との比率とした。

- 【0115】尚、シュリンクトンネルの設定条件は、PET製ボトルがトンネル温度100℃で通過時間5秒、ガラス製瓶が150℃で5秒とした。

【0116】

評価基準・・・皺なし ○  
 あり ×  
 ・・・・密着性 ; 100% ◎  
 ; ~102% ○  
 ; ~110% △  
 ; 110%以上 ×  
 の収縮率、

## 総合評価

◎・・・完全タイトに胴体部、上部の径の小さな部分もしわ、ゆがみなく被覆したもの

○・・・多少の小径部に収縮不足があるが、実用上支障ないもの

△・・・小径部に収縮不足が残ったもの

×・・・完全に被覆できないもの

10. 自然収縮性 : 45℃の恒温室に1週間放置した後

【0117】以上実施例1～8は、透明性、耐衝撃性の相反する性能を十分満たし、更に常温域での収縮である自然収縮性もなく、実用上優れたシュリンクフィルムが得られた。また、剛性も高く包装機械適性にも優れている。

【0118】

【表4】

表-4

項目	実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
1. ヘイズ (%)		1.2	1.0	0.8	1.0	1.5	1.5	1.2	1.0
2. 光沢 (%)		150	145	150	150	140	140	140	150
3. インパクト (kg cm)		4	4	3	4	5	5	5	5
4. モジュラス ×10 <sup>3</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )		22	21	22	21	19	18	19	21
5. 折曲白化		○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
6. 収縮開始温度 (℃)		93	85	74	74	72	65	67	65
7. 最大収縮率 (%)		62	68	82	82	80	80	72	73
8. 最大収縮勾配 (%/℃)		4.0	4.5	3.5	3.5	3.0	3.0	3.5	3.5
9. 実用収縮性 上段(皺/弛み) 下段(総合評価)	PET ボトル	—	—	○○ ○	○○ ○	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎
	ガラス 瓶	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎
10. 自然収縮性 (%)		0	0	0	0	0	0.3	0.2	0

【0119】実施例9～11

【表5】

実施例2、4、6で得られた樹脂組成物を中心層とし、両表層にスチレン-メタクリル酸メチル(MMA含有量50%)樹脂を用いて、共押出フィードブロック方式で積層し、横延伸機にて延伸加工を施し、層構成が、5/40/5μmの2種3層構成のシュリンクフィルムを得た。尚、実施例11においては、表層には、積層時の流動性の調整及び収縮特性を中心層と一致させるため、可塑剤(DOP)を5部事前に添加し、同様に押出延伸成膜した。延伸条件及び諸物性を表5および表6に示す。

【0120】

表-5

実施例 項目	9	10	11
T <sub>g</sub> (°C)	105	98	92
延伸温度 (°C)	110	105	100
延伸倍率	4.5	4.5	5.0

【0121】

【表6】

表-6

項目	実施例	9	10	11
1. ヘイズ (%)		0.9	0.8	1.0
2. 光沢 (%)		165	165	160
3. インパクト (kg/cm)		3	3	4
4. モジュラス ×10 <sup>3</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )		28	25	22
5. 折曲白化		○	◎	◎
6. 収縮開始温度 (°C)		86	76	63
7. 最大収縮率 (%)		78	80	75
8. 最大収縮勾配(%/°C)		5.0	4.0	3.0
9. 実用収縮性	PET		○○	○○
上段(皺/弛み)	ボトル	—	○	◎
下段(総合評価)	ガラス	○○	○○	○○
	瓶	◎	◎	◎
10. 自然収縮性 (%)		0	0	0

【0122】実施例12～16

樹脂(A)として、実施例2、実施例4及び実施例8で

得られた重合体を用い、樹脂(B)として、①スチレン-ブタジエンブロック共重合体、②スチレン、③(メタ)アクリル酸メチルから得られるMBS樹脂(重量比で①/②/③=(60~80)/(20~40)/(30~10))を用いて、表-7の配合に従って事前に2軸押出機にて混練後、50mm押出機(L/D=24)にて押出成膜し、横延伸機にて延伸後、厚さ50μmのシュリンクフィルムを得た。尚、延伸加工条件は表-9に示す。これらの諸物性を表-10に示す。

【0123】実施例17～19

樹脂(A')として、実施例2、実施例4及び実施例8で得られた重合体と、樹脂(B)として、実施例12～16で用いたMBS樹脂とを混合した樹脂成分を内層として用い、また、表層樹脂としては、実施例9、10、11で使用したスチレン-メタクリル酸メチル樹脂を用い表-8の配合に従い、実施例9と同様にして2種3層の積層シュリンクフィルムを得た。尚、延伸加工条件を表-9に示す。これらの諸物性を表-10に示す。

【0124】

【表7】

表-7

項目	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
樹脂 (A)	実施例 2 80%	実施例 2 80%	実施例 4 70%	実施例 4 80%	実施例 8 70%
樹脂 (B)	20%	20%	30%	20%	30%
可塑剤 DOP DBP	— —	5部 —	— —	— 3部	— —

【0125】

【表8】

表-8

項目	実施例17	実施例18	実施例19
ベース組成物 (A')	実施例 2 80%	実施例 2 80%	実施例 4 70%
樹脂 (B)	20%	20%	30%
可塑剤 DOP DBP	— —	5部 —	— —
層構成 (μm)	5/40/5	5/40/5	7/36/7

【0126】

【表9】

表-9

実施例 項目	12	13	14	15	16	17	18	19
Tg (°C)	100	90	91	86	81	100	91	91
延伸温度(°C)	103	94	98	93	91	105	98	98
延伸倍率	3.0	3.5	4.2	4.2	4.5	4.2	4.5	4.5

【0127】

【表10】



表-10

項目	実施例	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9
1.ヘイズ (%)		2.0	2.0	2.2	2.1	2.0	1.0	1.0	1.2
2.光沢 (%)		135	140	140	145	150	160	160	155
3.インパクト (kg cm)		8	8	10	8	11	7	7	6
4.モジュラス ×10 <sup>8</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )		19	18	17	18	17	20	19	21
5.折曲白化		◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
6.収縮開始温度 (℃)		82	71	73	66	65	84	72	73
7.最大収縮率 (%)		61	65	71	72	75	71	75	75
8.最大収縮勾配(%/℃)		3.7	3.5	3.6	3.4	3.8	3.2	3.7	3.8
9. 実用収縮性	PET		○○	○○	○○	○○		○○	○○
上段(皺/弛み)	ボトル	—	○	○	◎	◎	—	○	○
下段(総合評価)	ガラス 瓶	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎	○○ ◎
10. 自然収縮性 (%)		0	0	0	0.2	0.2	0	0	0

## 【0128】実施例20～22

樹脂(A')として、実施例2及び実施例4で得られた重合体と、樹脂(C)として、MFR(190℃、2.16kg)6.1g/10min、スチレン分35%のトリブロックタイプのスチレン-ブタジエンブロック共重合体を内層の樹脂成分として用い、また、表層樹脂としては、実施例9、10、11で使用したスチレン-メ

タクリル酸メチル樹脂を用い表-11の配合に従い、実施例9と同様にして2種3層の積層シュリンクフィルムを得た。尚、延伸加工条件を表-12に示す。これらの諸物性を表-13に示す。

## 【0129】

## 【表11】

表-11

項目	実施例 2 0	2 1	2 2
ベース組成物 (A' )	実施例 2 8 0 %	実施例 2 8 0 %	実施例 4 8 0 %
樹脂 (C)	2 0 %	2 0 %	2 0 %
可塑剤 DBP	—	5 部	—
層構成 (μ m)	5/40/5	7/36/7	5/40/5

## 【0130】

## 【表12】

表-12

実施例 項目	20	21	22
T <sub>g</sub> (°C)	105	90	94
延伸温度 (°C)	110	100	100
延伸倍率	4.0	4.5	4.2

【0131】

【表13】

表-13

項目	実施例	20	21	22
1. ヘイズ (%)		1.0	1.2	1.0
2. 光沢 (%)		160	155	160
3. インパクト (kg cm)		9	10	11
4. モジュラス ×10 <sup>3</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )		17	16	18
5. 折曲白化		○	◎	○
6. 収縮開始温度 (°C)		86	76	73
7. 最大収縮率 (%)		71	76	70
8. 最大収縮勾配 (%/°C)		3.7	3.5	3.6
9. 実用収縮性	PET		○○	○○◎
上段(皺/弛み)		—	○	◎
下段(総合評価)	ガラス	○○◎ ◎	○○◎ ◎	○○◎ ◎
10. 自然収縮性 (%)		0	0	0

【0132】 比較例1～3

比較例1及び2では、表-14に記載したスチレン-ブ

タジエンブロッック共重合体を主体とする樹脂成分を用い、表-15の延伸条件にて延伸成膜し厚み50 $\mu$ mのシュリンクフィルムを得た。比較例3では、市販されている60 $\mu$ mのPETボトルのラベル用シュリンクフィルムの性能を調べた。これらの諸物性を表-16に示した。

【0133】

【表14】

表-14

比較例 1	a) スチレン含有量約 75%、ブタジエン含有量約 25% b) スチレン含有量約 40%、ブタジエン含有量約 60% a/b=8/2 のポリマーブレンド品
比較例 2	a) スチレン含有量約 80%、ブタジエン含有量約 20% b) 数平均分子量 3000 のポリスチレン a/b=8/2 のポリマーブレンド品
比較例 3	市販 PS 系シュリンクフィルム (PET ボトル用) スチレン含有量: 80%、ブタジエン含有量 20%

【0134】

【表15】

表-15

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
延伸温度 (°C)	120	110	—
延伸倍率	4.0	4.0	—

【0135】

【表16】

表-16

項目	比較例	1	2	3
1. ヘイズ (%)		15	3	4
2. 光沢 (%)		75	150	130
3. インパクト (kg cm)		2	2	8
4. モジュラス ×10 <sup>3</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )		12	23	10
5. 折曲白化		×	△	○
6. 収縮開始温度 (°C)		92	52	48
7. 最大収縮率 (%)		70	75	77
8. 最大収縮勾配 (%/°C)		2	2.5	2
9. 実用収縮性 上段(織/弛み) 下段(総合評価)	PET ボトル  ガラス 瓶	× × ×  × △ ×	○ △ △  ○ ○ ○	○ ○ ○  ○ ◎ ◎
10. 自然収縮性 (%)		2	8	5

【0136】

【発明の効果】本発明によれば、剛性と透明性とを兼備し、さらには耐衝撃性にも優れたたシュリンクフィルム

を提供できる。また、さらに低温収縮性を付与しつつ自然収縮抑止性も良好なものとなり、実用収縮性も良好なシュリンクフィルムが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/18		Z 8413-4 F		
27/30		Z 8413-4 F		
B 6 5 B 53/00		N		
B 6 5 D 65/40		C		
C 0 8 F 279/02	MQ P			
287/00	MR C			
// B 2 9 K 96:02				
B 2 9 L 7:00				

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)4月20日

【公開番号】特開平8 34861

【公開日】平成8年(1996)2月6日

【年通号数】公開特許公報8 349

【出願番号】特願平7 118381

【国際特許分類第6版】

C08J 5/18 CER

B29C 55/02

61/06

B32B 27/00

27/08

27/18

27/30

B65B 53/00

B65D 65/40

C08F 279/02 MQP

287/00 MRC

// B29K 96:02

B29L 7:00

【F I】

C08J 5/18 CER

B29C 55/02

61/06

B32B 27/00 H

27/08

27/18 Z

27/30 Z

B65B 53/00 N

B65D 65/40 C

C08F 279/02 MQP

287/00 MRC

【手続補正書】

【提出日】平成9年11月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム質重合体(a-1)とスチレン系モノマー(a-2)と(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とを、前記ゴム質重合体(a-1)が1~20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂(A)と、ゴム質重合体(b-1)とスチレン系モノマー(b-2)とアクリル系モノマー(b-3)とを、前記ゴム質重合体(b-1)が30重量%以上となる割合

で用いてグラフト重合して得られる樹脂(B)とを、(A)と(B)の合計重量に対して樹脂(B)が50重量%以下となる割合で含有することを特徴とするシュリンクフィルム。

【請求項2】 ゴム質重合体(a-1)が、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体である請求項1記載のシュリンクフィルム。

【請求項3】 ゴム質重合体(a-1)が、そのスチレン含有率が30~55重量%である請求項2記載のシュリンクフィルム。

【請求項4】 樹脂(A)が、更にモノマー成分として炭素原子数4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a-4)を、原料単量体成分中1~30重量%となる範囲で用いてグラフト重合したも

のである請求項1、2または3記載のシュリンクフィルム。

【請求項5】 更に、可塑剤又は滑剤を含有する請求項1、2、3又は4記載のシュリンクフィルム。

【請求項6】 内層が、ゴム質重合体(a-1)とスチレン系モノマー(a-2)と(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とをグラフト重合して得られる樹脂(A')を主成分としており、その両表面の表面層として、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂を主成分とする樹脂層を有することを特徴とするシュリンクフィルム。

【請求項7】 内層の厚さが、8～250μmであつて、かつ、表面層の厚さの合計が2～50μmである請求項6、7または8記載のシュリンクフィルム。

【請求項8】 内層が、ゴム質重合体(a-1)とスチレン系モノマー(a-2)と(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とを、前記ゴム質重合体(a-1)が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂(A')と、ゴム質重合体(b-1)とスチレン系モノマー(b-2)とアクリル系モノマー(b-3)とを、前記ゴム質重合体(b-1)が30重量%以上となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂(B)を含有するものである請求項7記載のシュリンクフィルム。

【請求項9】 内層が、ゴム質重合体(a-1)とスチレン系モノマー(a-2)と(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とを、前記ブロック共重合体(a-1)が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂(A')と、スチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体(C)とを含有する請求項6、7または8記載のシュリンクフィルム。

【請求項10】 ゴム質重合体(a-1)と、スチレン系モノマー(a-2)と、(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とを、前記ゴム質重合体(a-1)が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂(A)を必須成分とする樹脂成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に、JIS K 7198に準拠して測定されるガラス転移点をT<sub>g</sub>とした場合のT<sub>g</sub>～(T<sub>g</sub>+30℃)の温度範囲で延伸することを特徴とするシュリンクフィルムの製造方法。

【請求項11】 ゴム質重合体(a-1)とスチレン系モノマー(a-2)と(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とを、前記ゴム質重合体(a-1)が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂(A)と、ゴム質重合体(b-1)とスチレン系モノマー(b-2)とアクリル系モノマー(b-3)とを、前記ゴム質重合体(b-1)が30重量%以上となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂(B)とを、(A)と(B)の合計重量に対して樹脂(B)が50重量%以下となる割合で含有する樹脂成分を溶融混練後押

出し、少なくとも1方向に延伸する請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 内層としてゴム質重合体(a-1)と、スチレン系モノマー(a-2)と、(メタ)アクリル酸メチル(a-3)とをグラフト重合して得られる樹脂(A')を主成分とする樹脂成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に延伸すると共に、その両表面にスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂を主成分とする表面層を形成させることを特徴とするシュリンクフィルムの製造方法。

【請求項13】 延伸時の延伸倍率が2～6倍である請求項10、11又は12記載の製造方法。

【請求項14】 樹脂(A)若しくは樹脂(A')が、更にモノマー成分として炭素原子数4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a-4)を1～30重量%の範囲で用いてグラフト重合したものである請求項10～13の何れか1つに記載の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】詳細には、特定のゴム質ブロック共重合体1～20重量%の存在下で、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸メチルとをグラフト共重合して得られる透明性、耐衝撃性に優れる樹脂(A)と、ゴム質重合体(b-1)が30重量%以上となる割合でスチレン系モノマー(b-2)とアクリル系モノマー(b-3)とをグラフト重合して得られる樹脂(B)とを含有する樹脂成分を主体とする単層シュリンクフィルム、及び、更にゴム変性共重合体樹脂(A')を内層とし、表面層にスチレン(メタ)アクリル酸共重合体樹脂を積層した多層シュリンクフィルム、更にゴム変性共重合体樹脂(A')にスチレン系モノマーとジエン系モノマーとのブロック共重合体(C)を併用した混合樹脂を用い、表面層にスチレン(メタ)アクリル酸共重合体樹脂を積層した多層シュリンクフィルム、及び、樹脂(A)を必須成分とする樹脂成分を溶融混練後押出し、特定温度条件で延伸するシュリンクフィルムの製造方法に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】例えば、特公平2 55218公報には、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体に特定の低分子量ポリスチレンを配合したシュリンクフィルムが挙げられており、また、特公昭55 5544号公報には、ブタジエン含量の異なるスチレン

ブタジエン共重合体を混合したシュリンクフィルムが挙げられている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】即ち、本発明はゴム質重合体（a-1）とスチレン系モノマー（a-2）と（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とを、前記ブロック共重合体（a-1）が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（A）と、ゴム質重合体（b-1）とスチレン系モノマー（b-2）とアクリル系モノマー（b-3）とを、前記ゴム質重合体（b-1）が30重量%以上となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（B）とを、（A）と（B）の合計重量に対して樹脂（B）が50重量%以下となる割合で含有することを必須成分とすることを特徴とするシュリンクフィルム、内層が、ゴム質重合体（a-1）とスチレン系モノマー（a-2）と（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とをグラフト重合して得られる樹脂（A'）を主成分としており、その両表面の表面層として、スチレン（メタ）アクリル酸共重合樹脂層を有することを特徴とするシュリンクフィルム、ゴム質重合体（a-1）とスチレン系モノマー（a-2）と（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とを、前記ゴム質重合体（a-1）が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（A）を必須成分とする樹脂成分を溶融混練後押し出し、少なくとも1方向に、JIS K 7198に準拠して測定されるガラス転移点をT<sub>g</sub>とした場合のT<sub>g</sub>～（T<sub>g</sub>+30℃）の温度範囲で延伸することを特徴とするシュリンクフィルムの製造方法、及び、内層としてゴム質重合体（a-1）と、スチレン系モノマー（a-2）と、（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とをグラフト重合して得られる樹脂（A'）を主成分とする樹脂成分を溶融混練後押し出し、少なくとも1方向に延伸すると共に、その両表面にスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂を主成分とする表面層を形成させることを特徴とするシュリンクフィルムの製造方法に関する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明のシュリンクフィルムは、上述した樹脂（A）の他に、更に、ゴム質重合体（b-1）とスチレン系モノマー（b-2）とアクリル系モノマー（b-3）とを含んでなり、かつ、ゴム質重合体（b-1）が30重量%以上となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（B）を、（A）と（B）の合計重量に対

して樹脂（B）が50重量%以下となる割合で含んでい  
るものであり、それによって、剛性、透明性及びに自然収縮性を劣化させることなく、更に耐衝撃性、折曲白化を向上できる、という本発明の効果を発現できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】樹脂（A）と樹脂（B）との配合割合は、上述した通り、樹脂（A）と樹脂（B）との合計重量に対して、樹脂（B）が50重量%以下、更には、1～50重量%であればよいが、透明性、折曲白化、耐衝撃性により優れる他、低温収縮特性と自然収縮性の両立から（A）／（B）＝95／5～55／45重量%であることが更に好ましい。混合方法は、特に限定されるものではないが、単軸或いは2軸押出機等による連続式、或いはバンパリーミキサー等によるバッチ式により押出成膜前に溶融混練することが好ましく、樹脂（A）及び樹脂（B）の溶融温度域で、樹脂（B）を均一に分散させることが好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】このような樹脂成分には、目的に応じて種々の可塑剤及び滑剤を、0.01～20重量部、好ましくは0.02～10重量部添加することが可能であるが、自然収縮抑止性の点から、0.02～5重量部の範囲で添加することがより好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】樹脂（A'）と樹脂（B）とを配合割合は、特に限定されないが、樹脂（A'）と樹脂（B）との合計重量に対して、樹脂（B）が50重量%以下、更には、1～50重量%であることが好ましく、更に透明性、耐衝撃性により優れる点から（A'）／（B）＝95／5～55／45であることがより好ましい。混合方法は、特に限定されるものではないが、単軸或いは2軸押出機等による連続式、或いはバンパリーミキサー等によるバッチ式により押し出成膜前に溶融混練することが好ましく、樹脂（A'）及び樹脂（B）の溶融温度域で樹脂（B）を均一に分散させることが好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0087】以上詳述した単層又は多層のシュリンクフィルムを製造する方法としては、特に限定されるものではないが、以下に説明する本発明の製造方法が好ましい。即ち、本発明の製造方法は、ゴム質重合体（a-1）と、スチレン系モノマー（a-2）と、（メタ）アクリル酸メチル（a-3）とを、前記ゴム質重合体（a-1）が1～20重量%となる割合で用いてグラフト重合して得られる樹脂（A）を必須成分とする樹脂成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に、JISK 7198に準拠して測定されるガラス転移点を $T_g$ とした場合の $T_g \sim (T_g + 30^\circ\text{C})$ の温度範囲で延伸してシュリンクフィルムとするものである。これにより、得られるシュリンクフィルムの透明性を著しく改善できる。即ち、 $T_g$ 未満では樹脂が軟化せず延伸成膜は不可能であり、 $(T_g + 30^\circ\text{C})$ 以上では延伸後フィルム表面にゴム粒子に由来する凹凸が発生し、可視光線のフィルム表面での乱反射が起こり透明性が低下するものである。前記した本発明のシュリンクフィルムを製造する場合には、樹

脂（A）に加え、び樹脂（B）を必須成分とし、その他、上記各成分を配合した樹脂成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に延伸する方法が挙げられる。また、多層のシュリンクフィルムの場合は、内層として前記した樹脂（A'）を主成分とする樹脂成分並びにその他上記各成分を溶融混練後押出し、少なくとも1方向に延伸すると共に、その両表面にスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合樹脂を主成分とする表面層を形成させる方法が挙げられる。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正内容】

【0099】延伸温度は、前記した通り、JIS K 7198に準拠して測定されるガラス転移点を $T_g$ とした場合の $T_g \sim (T_g + 30^\circ\text{C})$ の温度範囲である。なかでも、透明性改善効果が一層顕著になる点から、 $(T_g + 2^\circ\text{C}) \sim (T_g + 15^\circ\text{C})$ の範囲が好ましい。